

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08G 63/86, 63/83		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/22367 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. November 1993 (11.11.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH93/00105 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. April 1993 (21.04.93)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 1348/92-0 27. April 1992 (27.04.92) CH			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): RHO-NE-POULENC VISCOSUISSE S.A. [CH/CH]; Patent-abteilung RIP, CH-6020 Emmenbrücke (CH).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>) : MÜLLER, Stephan [CH/CH]; Grod 12, CH-4658 Däniken (CH).			
(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CZ, HU, JP, KR, PL, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).			

(54) Title: METHOD OF PRODUCING A POLYESTER, AND USE OF THE POLYESTER THUS PRODUCED

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES POLYESTERS SOWIE DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract

The invention concerns a method of producing, without using antimony, a polyester from poly(ethylene terephthalate) units. Following esterification, a mixed catalyst consisting of 10 to 75 ppm of lithium and 15 to 80 ppm of germanium is used for polycondensation. The antimony-free polyester thus obtained is suitable for use in the manufacture of bottles, sheeting, film, fibre, filaments and moulded articles.

(57) Zusammenfassung

In einem Verfahren zur antimonfreien Herstellung eines Polyesters aus Polyethylenterephthalateeinheiten wird nach der Umesterung zur Polykondensation ein Mischkatalysator aus 10-75 ppm Lithium und 15-80 ppm Germanium verwendet. Der erhaltene antimonfreie Polyester wird zur Herstellung von Flaschen, Folien, Filmen, Fasern, Filamenten und Formkörpern verwendet.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbügen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sovjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Mongoco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolci	VN	Vietnam

10 Verfahren zur Herstellung eines Polyesters sowie dessen Verwendung

15 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polyesters oder eines Copolyesters aus Polyethylen-terephthalateinheiten durch Polykondensation mittels eines mehrerer Komponenten enthaltenden Misch-katalysators, wobei wenigstens eine Komponente ein Lithiumsalz oder ein Germaniumsalz ist, den Polyester
20 sowie dessen Verwendung.

Die Herstellung eines Polyesters ist bekannt. Hierzu werden üblicherweise eine Säurekomponente wie Terephthalsäure oder deren Methylester und eine Glykolkomponente wie Ethylenglykol in einer ersten Verfahrensstufe direkt verestert oder einer Umesterungsreaktion unterzogen und in einer zweiten Verfahrensstufe der eigentlichen Polykondensation unterworfen. Hierzu sind Katalysatoren erforderlich, von welchen sich für das Verfahren ausgehend von Dimethylterephthalat eine Kombination aus Mangan / Antimon als sehr geeignet erwiesen hat.

35 Antimonhaltige Polyester haben sich aus Umweltschutzgründen als bedenklich erwiesen. Schwierigkeiten treten vor allem auf zwei Gebieten auf. Einerseits wird die Entsorgung von Antimon enthaltenden Abfällen aus der Roh-

glykolrezyklierung (Destillationssumpf) immer aufwendiger und macht damit die gesamte Polyesterherstellung unwirtschaftlicher, anderseits entstehen bei der Färbung von Polyestergeweben Antimonhaltige Abwässer, da das Antimon nicht vollständig in der Faser fixiert ist. Antrieb für das Anwachsen der Schwierigkeiten ist die begründete Befürchtung, dass Antimon in nächster Zukunft in die Klasse der Substanzen mit nachgewiesenen Krebsrisiko aufsteigen könnte.

10

Infolge der schärferen Gesetzgebungen in zahlreichen Industriestaaten wird die Entsorgung des als toxisch erkannten Antimons immer akuter. Es sind daher zahlreiche Lösungen versucht worden einen antimonfreien Polyester herzustellen.

15

So werden von R. Gutmann, Text. Prax. Int., 44 (1), 29/30, 33, 1989 die Verwendung von Ti-,Ge- oder Al-glykolat anstelle von Antimonglykolat vorgeschlagen. 20 Dabei werden definierte Glykolate hergestellt. Die Herstellung von Glykolaten in einem separaten Verfahrensschritt in einer konstanten reinen Qualität ist sehr aufwendig. Ueber den Zeitpunkt und Ort der Zugabe des Polykondensationskatalysator ist keine Angabe zu 25 entnehmen.

Die Verwendung von Mischkatalysatoren, bestehend aus zwei oder mehr Komponenten, bei der Polykondensation von Polyestern ist bekannt. So beschreibt die EP-A-0425215 30 ein Verfahren, in welchem ein Katalysator aus Mn/Li/Co/Sb bei der Polykondensation verwendet wird. Lithium in Verbindung mit Antimon soll dabei die Polykondensation mässig beschleunigen.

35 In der FR-A-2 570 077 wird die Verwendung von Lithiumgermanat als Katalysator für die Polykondensation erwähnt. Es wird kein Ausführungsbeispiel genannt, aus

- welchem Konzentrationen und die Wirkungsweise hervorgeht. Das Natriumgermanat der Beispiele ist über das Alkalimetallloxid oder -carbonat durch bekannte Reaktion mit Germaniumdioxid löslich gemacht worden, wobei das
5 Verhältnis Na:Ge etwa 0,5:1 beträgt. Das Natriumgermanat dient zur Beschleunigung der Polykondensation in einer unvollständig mit Phosphatverbindungen inhibierten Reaktionsmischung.
- 10 Aufgabe der Erfindung ist die wirtschaftliche Herstellung eines antimonfreien Polyesters, ohne Minderung der bekannten Qualität des Polyesters.
- Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass
15 als Mischkatalysator 10–75ppm Li und 15–80ppm Ge dem Reaktionsgemisch zu Beginn der Polykondensationsphase zugefügt werden.
- Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, 10–70ppm Li,
20 insbesondere 35–45ppm Li, bevorzugt 30–40ppm Li und gleichzeitig 15–80ppm Ge, insbesondere 15–40ppm Ge in die Schmelze vor der Polykondensation, bevorzugt unmittelbar vor der Polykondensation als glykolische Lösung in die Schmelze zu geben.
- 25 Die Zugabe von weniger als 10ppm Li hat den Nachteil, dass die Polykondensationszeit zu lang wird; die Zugabe von mehr als 75ppm vermindert drastisch den Weissgrad des Polymers.
- 30 Ein Mol-Verhältnis von Li:Ge von etwa 12:1 bis 1:1 hat sich als Polykondensationskatalysator als besonders geeignet erwiesen.
- 35 Der hergestellte Polyester soll weniger als 50ppm Li, bevorzugt 20–45ppm Li sowie 20–50ppm Ge enthalten.

Die Erfindung soll anhand von Beispielen erläutert werden.

Beispiel einer Polykondensation:

5

Umesterung

Es werden in einen Autoklaven 10,0 kg Dimethylterephthalat (DMT), 6,1 kg Ethylenglykol (EG) und 10 3,4 g (90 ppm Mn bezogen auf DMT) Manganacetat (ex $Mnac_2 \cdot 2H_2O$) eingewogen (DMT:EG=1:1,9). Der Umesterungskatalysator wird bei 235°C durch die Zugabe von 1,9 g (56 ppm P) 70 %-iger phosphoriger Säure vollständig blockiert und damit die Umesterungsreaktion beendet. Während der 15 Glykolphase, bei der überschüssiges Glykol abdestilliert wird, werden bei 240°C 5,0 g Titandioxid (0,05 %, Hombitan-LWS, Markenzeichen der Firma Sachtleben, BRD) und 7,5 g Irganox 1010 (0,075 %, Markenzeichen der Firma CIBA-GEIGY AG, Schweiz) als Suspension in Ethylenglykol 20 dosiert. Bei 245 °C wird die Glykolphase beendet.

Polykondensation

Vor der Vakuumphase, der eigentlichen Polykondensationsphase, werden 3,35 g (35 ppm Li) Lithiumacetat (ex Liac $\cdot 2H_2O$) und 0,6 g (30 ppm Ge) Natriumgermanat in Glykol erwärmt und gelöst und bei 245°C Massentemperatur in den Autoklaven gepumpt. Nach erreichen der gewünschten Viskosität (Viskositätsindex 74,0, gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol=50/50 m/m) wird die Schmelze aus dem Autoklaven ausgestossen und granuliert.

Das granulierte Polymer wird in einem Doppelkonustrockner nach folgendem Verfahren getrocknet und kristallisiert:

35

Bei einem Vakuum von ca. 80 mbar werden die 8 - 10 kg Polymer zuerst auf 90°C (1 h) und dann 115°C (1 h)

aufgeheizt. Es wird weiter aufgeheizt: Endtemperatur 170°C. Nach 2 h wird das Vakuum von 80 auf ca. 1 mbar abgesenkt. Nach weiteren 13 h wird das Polymer abgekühlt und in Flaschen abgefüllt, die luftdicht verschlossen werden.

5

Schmelzspinnen

Die getrockneten und kristallisierten Polymere werden 10 nach folgendem Verfahren zu dtex 55f24 Fäden versponnen:

Spinndüse: 24/0(Kapillaren), 23/4D(Kapillardurchmesser)
Extruder-Temp.: 280/285/290 °C (Zone 1/2/3)
Schmelze-Temp.: 293 °C (gemessen)
15 Spinntiter: 187 dtex
Spulergeschw.: 1250 m/min

Die Fäden werden anschliessend in einer Laborstreckanlage einstufig auf eine Restdehnung von 28±2 % verstreckt.
20 Dabei wird der Faden über ein Heizfläche mit einer Temperatur von 200°C geführt. Die Temperatur der Galette 1 beträgt 85°C. Die Abzugsgalette ist kalt. Es wird mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 100 m/min verstreckt. Das Streckverhältnis beträgt ca. 3,3.

25

Die Versuchsergebnisse der Polykondensationen und der daraus resultierenden Fäden sind in Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1

5	Katalysator					Polymerkondensation					Farbdifferenz der Faden nach CIE-Lab.		
	Var.	Mn ppm	P ppm	Li ppm	Ge ppm	Tmax. °C	Vak. min	VI	DEG %	CEG mol/t	DL	Da	Db
10	Ref.	90	37	—	75	283	210	76,3	1,10	19,2	0,0	0,0	0,0
15	1	90	56	75	15	283	250	75,6	0,61	16,7	0,8	-0,3	2,0
20	2	90	56	75	25	283	205	75,1	0,73	15,5	1,2	-0,3	1,4
25	3	90	56	75	40	282	190	72,8	0,88	14,4	—	—	—
	4	90	56	40	40	280	195	71,1	1,17	18,6	—	—	—
	5	90	56	20	40	281	225	72,2	1,05	19,4	1,2	-0,3	-0,6
	6	90	56	30	30	281	250	73,2	0,89	19,5	—	—	—
	7	90	56	35	30	281	222	72,0	0,96	16,4	2,1	-0,3	-0,3

Als Referenzmaterial für alle Vergleichsmessungen diente
 30 ein Laborpolymer, das nur mit Germanium als
 Polykondensationskatalysator hergestellt wurde. Damit die
 Polykondensation genügend schnell ablief, mussten 25 ppm
 des Mangans aus der Umesterung für die Mithilfe bei der
 Polykondensation frei bleiben. Nachteilig ist dabei die
 35 zu starke Vergilbung des Fadens während dessen
 Herstellung.

In den Beispielen 1-7 wurde das Mangan vollständig mit
 phosphoriger Säure blockiert (Molverhältnis: Mn:P=1:1 bis
 40 1:1,2, vorzugsweise 1:1,1). Um die gewünschte
 Polykondensationszeit doch zu erreichen, müsste entweder
 mehr Germanium oder ein Co-Katalysator zugegeben werden.

Es zeigte sich in überraschender Weise, dass Lithium, als
 45 Lithiumacetat zugegeben, zusammen mit Germanium eine sehr
 grosse Aktivität in der Polykondensationsphase aufweist.

In Vorversuchen waren alle Vakuumphasen bei gleichbleibender Germaniumkonzentration (75 ppm) deutlich unter der betriebsmässig üblichen Polykondensationszeit von 230-240 min.

5

Aus den Beispielen 1-7 ist ersichtlich, dass sich Lithiumacetat als Co-Katalysator zusammen mit Germanium für die Polykondensation sehr gut eignet. Durch die Zugabe von Lithium konnte die Polykondensationszeit so stark verringert werden, dass gleichzeitig eine Reduktion der notwendigen Menge des Germanium ermöglicht wurde. Der Germanium-Gehalt konnte um mehr als die Hälfte gesenkt werden. Das Verfahren ist besonders zur Herstellung von glänzenden Polyesterprodukten geeignet.

15

Sowohl die Kombination "viel Lithium und wenig Germanium" (Beispiel 1 und 2), als auch die Kombination "mit fast gleich viel Lithium und Germanium" (Beispiel 7) zeigen günstige Polykondensationszeiten. Nachteil bei Beispiel 1 und 2 ist die zu starke Färbung im Gelbbereich am Faden (grosser Db-Wert). Beispiel 7 ist sowohl heller (positiver DL-Wert), als auch neutraler in der Farbe (kleinerer Da- und Db-Wert).

25 (Es wurde eine weitere Katalysatorformel für ein glanz PET ohne Antimon gefunden.)

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyesters oder eines Copolyesters aus wenigstens 85 Gew.-% Polyethylenterephthalateinheiten durch Polykondensation mittels eines mehrere Komponenten enthaltenden Mischkatalysators, wobei wenigstens eine Komponente ein Lithiumsalz oder ein Germaniumsalz ist, dadurch gekennzeichnet, dass als Mischkatalysator 10-75ppm Li und 15-80ppm Ge dem Reaktionsgemisch zu Beginn der Polykondensationsphase zugefügt werden.
2. Polyester hergestellt nach dem Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Li-Gehalt von 10-50ppm und einen Ge-Gehalt von 20-50ppm und einen Diethylenglykol-Gehalt von weniger als 1 % (m/m).
3. Verwendung des Polyesters, hergestellt nach dem Verfahren nach Anspruch 1, zur Herstellung von Flaschen, Folien, Filmen, Fasern, Filamenten und Formkörpern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CH 93/00105

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl.5 C08G63/86; C08G63/83		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int.Cl.5 C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE, A, 1 808 951 (KURASHIKI RAYON COMPANY LTD.) 3 July 1969 see example 30 see page 4, paragraph 3 - page 6, paragraph 1 ----	1-3
A	US, A, 3 635 900 (J.A. PRICE, ET AL) 18 January 1972 see claims 1,8; example IV ----	1,3
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 80, No. 20, 20 May 1974, Columbus, Ohio, US; abstract No. 109103p, page 18; column 1; & JP, B, 73 024 035 (TEIJIN LTD.) 18 July 1973 see abstract ----	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input type="checkbox"/> See patent family annex.
<ul style="list-style-type: none"> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 18 May 1993 (18.05.93)	Date of mailing of the international search report 3 June 1993 (03.06.93)	
Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE Facsimile No.	Authorized officer	
	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CH 93/00105

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 82, No. 12, 16 June 1975, Columbus, Ohio, US; abstract No. 157031b, page 23; column 2; & JP, B, 74 028 278 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 25 July 1974 see abstract	1

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

CH 9300105
SA 72423

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 18/05/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-1808951	03-07-69	FR-A- 1600952 GB-A- 1254879 GB-A- 1254880 US-A- 3651017	03-08-70 24-11-71 24-11-71 21-03-72
US-A-3635900	18-01-72	None	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 93/00105

I. KLASSEFAKTION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C08G63/86; C08G63/83

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff⁷

Klassifikationsystem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C08G

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹

Art. ¹⁰	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	DE,A,1 808 951 (KURASHIKI RAYON COMPANY LTD.) 3. Juli 1969 siehe Beispiel 30 siehe Seite 4, Absatz 3 - Seite 6, Absatz 1 ---	1-3
A	US,A,3 635 900 (J.A. PRICE, ET AL) 18. Januar 1972 siehe Ansprüche 1,8; Beispiel IV ---	1,3
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 80, no. 20, 20. Mai 1974, Columbus, Ohio, US; abstract no. 109103p, Seite 18 ; Spalte 1 ; & JP,B,73 024 035 (TEIJIN LTD.) 18. Juli 1973 siehe Zusammenfassung ----	1

¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:

- ^{"A"} Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- ^{"E"} älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- ^{"L"} Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- ^{"O"} Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- ^{"P"} Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- ^{"T"} Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- ^{"X"} Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- ^{"Y"} Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- ^{"&"} Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschlußdatum des internationalen Recherchenberichts
18.MAI 1993	03.06.93
Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten K.Y. Miao

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortschreibung von Blatt 2)

Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 82, no. 12, 16. Juni 1975, Columbus, Ohio, US; abstract no. 157031b, Seite 23 ; Spalte 2 ; & JP, B, 74 028 278 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 25. Juli 1974 siehe Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	1

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

CH 9300105
SA 72423

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

18/05/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-1808951	03-07-69	FR-A- 1600952 GB-A- 1254879 GB-A- 1254880 US-A- 3651017	03-08-70 24-11-71 24-11-71 21-03-72
US-A-3635900	18-01-72	Keine	